

중합시 부피증가를 수반하는 단량체에 관한 연구

(Monomers That Expand on Polymerization)

노 광 현*

1. 개 요

고분자 화학의 발달에 따라 여러가지 고분자 물질이 개발되어 종래에 금속이 쓰여 오던 분야에서 대치 사용이 증가되고 있다. 고강도의 섬유로 보강(reinforce)된 매트릭스 수지로 만든 복합재료는 그 좋은 예의 하나이다.

현재 시판되고 있는 모든 수지는 중합이나 경화반응시 부피감소를 수반하며 이는 중합 혹은 경화후 수지의 차원의 변화뿐 아니라 상당량의 응력이 수지내에 남아있게 된다. 이러한 응력은 벌크플라스틱의 경우 수지의 전체 차원이 축소됨으로 해소될 수 있으나 고강도의 섬유로 보강된 복합재료의 경우 차원의 축소는 가능하지 못하다. 따라서 부피감소에 따른 응력은 수지의 접착력(adhesive force)의 감소를 초래하여 매트릭스와 섬유간의 접착이 나빠지거나 수지 자체의 응집력(cohesive force)의 결함을 주어 매트릭스 내에 공간이나 미세한 틈을 형성하여 잘깨지고 약한 복합재료가 얻어지는 단점을 보인다. 따라서 중합이나 경화시 응력의 원인인 부피감소를 줄일 수 있다면 응력이 없는, 다시 말해서 접착력이나 응집력에 결함이 없는 강하고 질긴 복합재료를 얻을 수 있을 것이다. 중합 혹은 경화시 부피감소를 줄이기 위하여 충진제를 첨가하는 등 여러가지 방법이 사용되고 있으나 중합시 부피감소가 없거나 혹은 부피증가를 수반하는 단량체를 개발하여 수지의 변형체로 사용하는 것이 좋은 방법의 하나로 생각된다. 이와같은 단량체는 결합이 없는 복합재료의 매트릭스 수지뿐 아니

라 potting수지, 고광택도장, 고체추진제의 접착재, 정밀주형, 고강도의 접착제, 봉합제, 칫과용 충진제등 산업적으로나 군사적으로 여러 분야에서 유용하게 사용될 수 있을 것이다. 고체화될때 부피증가를 수반하는 합금들이 고도로 정밀한 주형이나 칫과용 충진제분야에 사용되는 것과 얼음이 테프론을 포함한 여러가지 표면에 강한 접착력을 보이는 것은 좋은 예라 할 수 있다.

본 총설에서는 중합시 부피감소가 없거나 부피증가를 수반하는 단량체들의 합성과 그 이용에 관하여 구체적으로 논의하고자 한다.

2. 중합시 부피변화의 고찰

중합시 수반되는 부피감소는 엔트로피의 변화, 자유부피의 변화 및 단량체와 중합체에 존재하는 결정의 충진효율의 변화등 여러가지 원인이 있으나 가장 중요한 원인은 서로 반데르발스 거리에 위치하던 단량체 분자들이 중합됨에 따라 새로운 결합의 형성으로 서로 공유결합 거리로 이동하기 때문이다. 다시 말해서 원자들이 단량

Table I. Calculated Shrinkages for Addition Polymerization

Monomer	Shrinkage(%)
Ethylene	66.0
Vinyl Chloride	34.4
Acrylonitrile	31.0
Methyl Methacrylate	21.2
Vinyl Acetate	20.9
Styrene	14.5
Diallyl Phthalate	11.8
N-Vinylcarbazole	7.5
1-Vinylpyrene	6.0

*Kwang Hyun No(한국화학연구소 유기제 6 연구실
충남 대덕군 탄동면 장동리 100)

체 보다는 중합체 상태에서 더 밀집되어 있기 때문이다.

부가중합의 경우 Table I 에서 보는것 같이 중합시 부피감소의 정도는 에틸렌의 66%에서 비닐pyrene의 6%사이의 값을 갖는다.

Table I 에 따르면 중합시 부피감소의 정도는 단량체의 분자량에 반비례하는 것을 알 수 있다. 예를들면 분자량이 에틸렌의 4배정도인 스티렌의 경우 중합시 부피감소는 1/4정도(66% vs 14, 5%)인 것을 보여준다. 또한 비결정성, 액체 혹은 기체상태의 단량체가 반결정성의 중합체로 변하는 경우 부피감소가 크며 반대로 결정상의 단량체가 비결정성의 중합체로 변하는 경우 부피감소 정도가 줄어드는 것을 알 수 있다. 기체인 에틸렌이 반결정성인 폴리에틸렌으로 중합되는 경우 매우 큰(66%)의 부피감소를 수반한다.

축합중합시 부피감소 정도를 나타내고 있는 Table II 에 의하면 축합의 경우 새로운 결합이 형성될 뿐 아니라 중합시 작은 분자가 부산물로 생성되어 분리되기 때문에 단량체의 분자량에 비해 부피감소 정도가 크다. 이때 분리되는 부산물 분자의 분자량이 증가함에 따라 부피감소가 커지는 경향을 보인다.

개환중합의 경우 Table III 에서 보는 것과 같이 중합시 수반되는 부피감소의 정도가 앞의 두 경우에 비해 작은 값을 갖는다. 이것은 중합시 새로운 결합이 생성됨에 따른 부피감소가 고리가 개방되면서 하나의 결합이 끊어져서 공유결합거리에서 반데르발스거리로 멀어짐에 따라 수반되는 부피증가에 의해 일부 상쇄되기 때문이다. 예를들면 에틸렌옥시드의 경우 분자량에 의하면

40%정도의 부피감소가 예상되나 실제로는 23%만의 감소를 보인다. 이것은 옥시란 고리의 개환에 의한 부피증가 때문에 중합시 부피감소가 17%상쇄된 것으로 설명할 수 있다.

또한 부피감소의 정도는 단위부피당 개환되는 고리의 수효와 크기에 따라서 변하는 것을 알 수 있다. 고리의 크기가 커짐에 따라 부피감소 정도가 작아진다.

이상과 같은 중합시 부피감소 자료들을 고려할 때 중합시 하나의 결합이 형성될때 최소한 2개의 고리가 개환될 수 있는 단량체의 경우 중합시 부피감소가 없거나 혹은 부피증가를 기대할 수 있으며 이러한 단량체로서는 두고리 화합물이 가장 유망하다고 생각된다. 이는 다음 그림에서 설명된 것 같이 중합됨에 따라 하나의 결합이 생기고 동시에 하나의 단일결합이 이중결합으로 변함에 따른 부피감소는 2개의 결합이 끊어져서 공유결합거리에서 반데르발스거리로 이동함에 따른 부피증가에 의해 상쇄될 수 있기 때문이다.

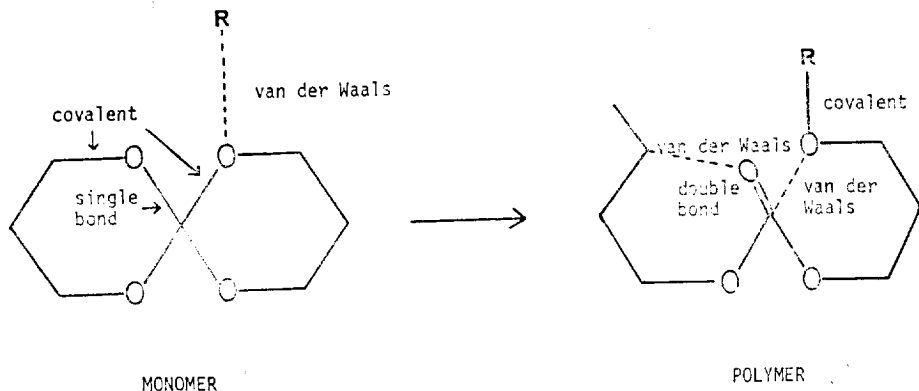
이와같은 생각은 다음그림에 표시된것 같이 시클로펜텐과 adamantane의 경우에 의해 잘 뒷받침된다. 시클로펜텐이 polycyclo pentenomer로 중합될 경우 15%의 부피감소를, adamantane이 중합체로 변하는 경우 17%의 부피증가를 수반한다. 그러나 불행히도 adamantane같은 폴리시클로탄화수소의 중합을 가능하게 하는 촉매는 발견되지 않았다. 따라서 비교적 여러가지 촉매가 알려져 있는 두고리 화합물의 산소유사중이 중합시 부피감소를 줄여줄 수 있는 단량체로서 연구되

Table II. Calculated Shrinkages for Condensation Polymerization

Monomer a	Monomer b	shrinkage(%)
Adipic acid	Hexamethylene diamine	22
Adipic acid	Hexamethylene diisocyanate	29
Dimethyl adipate	Hexamethylene diamine	31
Dibutyl adipate	Hexamethylene diamine	53
Diocetyl adipate	Hexamethylene diamine	66

Table III. Calculated Shrinkages for Ring-Opening Polymerization

Monomer	Shrinkage(%)
Ethylene oxide	23
Propylene oxide	17
Cyclopentene	15
Cyclopentane	12
Styrene oxide	9
Cyclooctene	5
Bisphenol-A diglycidyl ether	5
Cyclododecatene	3
5-Oxa-1,2-dithiacycloheptane	3
Dimethylsilane oxide cyclic tetramer	2



었다.

3. 단량체의 합성과 중합반응

앞절에서 설명된 여러가지 사실들을 고려하여 Bailey와 공동연구자들은 중합시 부피증가를 보일 수 있는 단량체로서 케탈락톤, trioxabicyclo-octanes, spiro ortho esters 그리고 spiro ortho carbonates등의 4가지 종류의 두고리 화합물을 합성하여 중합반응을 시켜 부피변화를 조사하였다.

3.1. Trioxabicyclo화합물

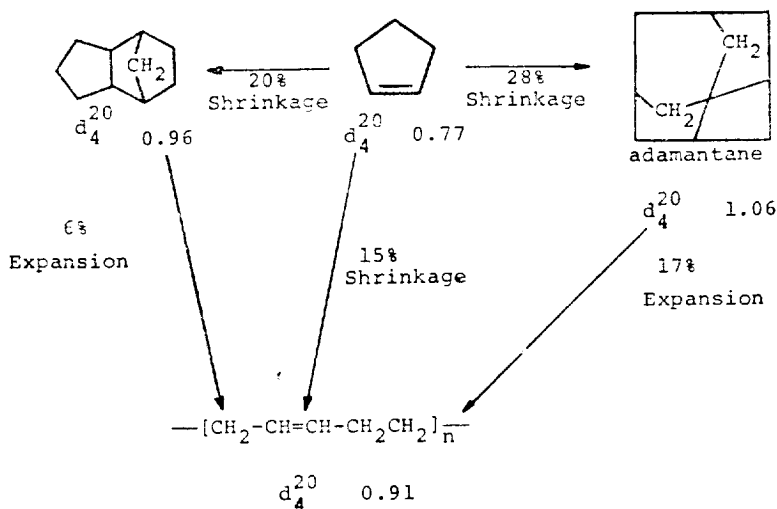
Doering과 Levy에 의해 trimethyl ortho formate와 trimethylol프로판의 반응으로 2,6,7-trioxabicyclo[2,2,2]octane이 합성된 이후, 이 범주에 속하는 화합물들이 여러 연구그룹²⁻⁸에 의하여 비

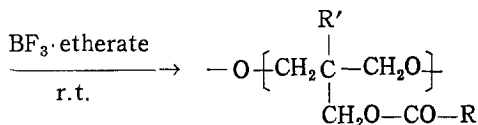
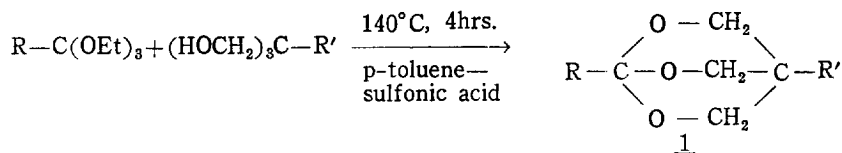
교적 높은 수율로 합성되었다.

Bailey그룹⁹⁻¹³에서는 중합시 부피증가를 수반할 수 있는 단량체로서 오르토에스테르와 티올 사이의 에스테르 교환반응^{8,14}을 이용하여 다음 그림에 보이는 trioxa bicyclo화합물(1a, 1b, 1c)를 합성하여 BF_3 etherate촉매하에서 실온에서 중합반응시켜 점성이 큰 액체상태의 중합체인 pendant 에스테르기를 갖는 폴리에테르를 얻었다.

단량체와 중합체들의 밀도를 측정, 비교한 결과 화합물 1a는 약간의 부피감소를 보인 반면 화합물 1b와 1c의 경우 부피가 거의 변화되지 않는 것을 발견하였다.

Hall과 공동연구자들^{15,16}에 의하면 atom bridged trioxa bicyclo화합물의 경우 온화한 반응조건(CH_2Cl_2 , $-78^\circ C$)에서 중합반응을 진행시키면





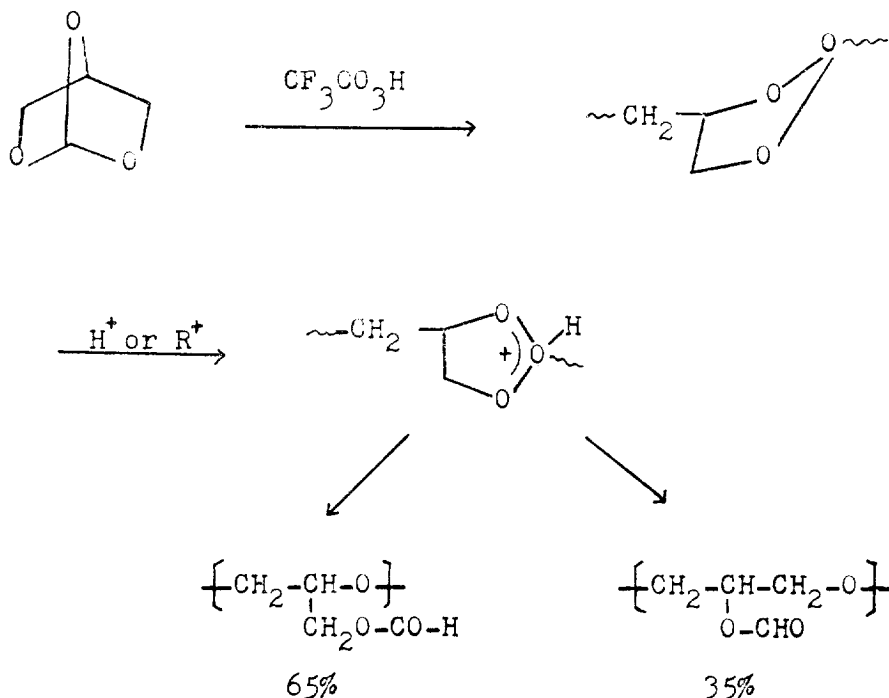
	R	R'	Yield	Volume change
1a	H	Et	76%	-2.1%
1b	Et	Et	81%	-0.6%
1c	Ph	Et	82%	+0.2%

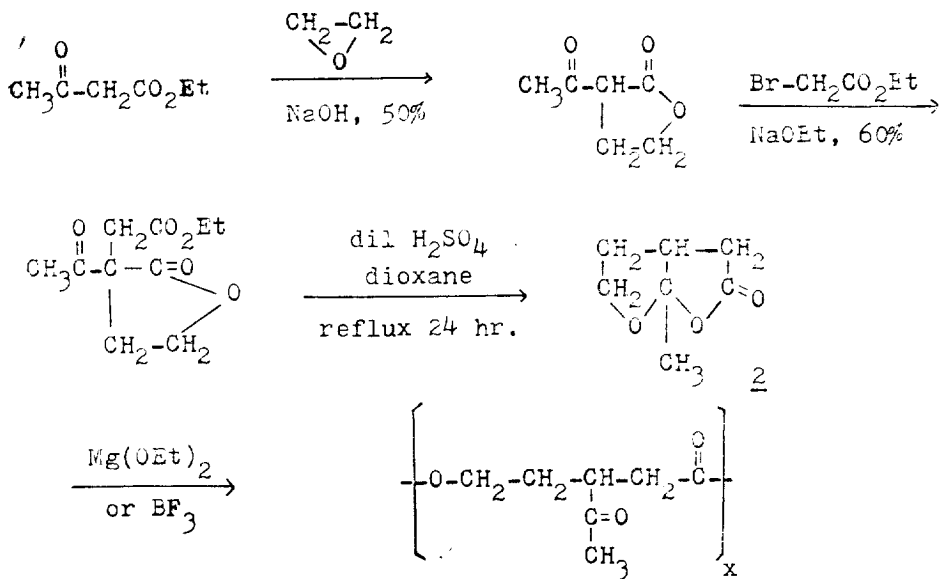
한개의 고리만이 개환되어 폴리 오르토에스테르가 형성되며 부피감소를 수반하나 높은 온도(80°C)에서 산촉매와 함께 가열하여 중합시키면 2개의 고리가 모두 개환되어 ether formate를 생성하면서 부피가 증가되는 것이 발견되었다. 이러한 사실은 하나의 단량체가 중합반응 조건에 따라 부피가 감소되거나 혹은 증가될 수 있음을 보여준다. 단계적인 개환에 의하여 중합이 진행되는 것

은 Bailey에 의해서도 적외선 스펙트럼을 이용하여 확인이 되었다.

3. 2. 케탈락톤 화합물^{17,18}

Bailey연구실에서 중합시 부피증가를 수반할 수 있는 두번째 화합물로서 두고리 락톤이 아래와 같이 에스테르락톤을 황산과 함께 가열하는 Lange, Wamhoff 및 Korte¹⁹방법에 의하여 28%의 수율로 합성되었다. 이 케탈락톤 단량체는 양이온



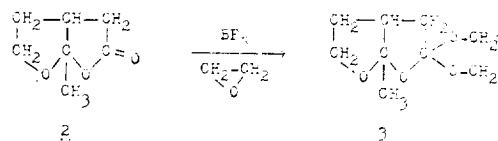


이나 음이온 촉매에 의해 중합되어 케토폴리에스테르가 생성되었으며 단량체와 중합체의 밀도를 비교할때 중합시 부피가 전혀 감소되지 않는 것을 발견하였다.

또한 이들은 아래 그림에서 보는것 같이 케탈 락톤과 옥시란을 반응시켜 세그리 화합물의 합성을 시도하고 있다. 이 화합물의 락톤부분은 앞에서 언급한것 같이 양이온과 음이온 모두에 의해 중합이 가능하기 때문에 여기서 합성될 세그리 단량체는 촉매에 따라 단계적인 중합이 가능하며 중합조건에 따라 부피변화정도를 조절할 수 있을 것이다.

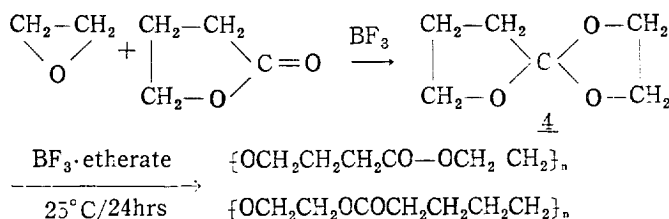
3. 3. spiro오르토 에스테르

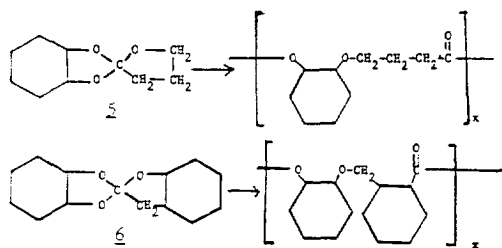
spiro 오르토 에스테르인 1,4,6-trioxa spiro [4,4]nonane은 1959년 Bodenbenner²⁰에 의해 butyrolactone과 에틸렌옥시드를 BF_3 존재하에 반응시켜 낮은 수율로 합성되었으며 트리옥산과 공중합되어 중합체의 열안정성을 증가시킨



다²¹⁻²⁴. Bailey 그룹에서는 Bodenbenner의 합성 방법을 이용하여 중합시 부피증가를 수반할 수 있는 단량체의 한 종류로서 여러가지 spiro오르토에스테르들을 합성하였다.

먼저 Bodenbenner에 의해 합성되었던 spiro오르토에스테르(화합물 4)를 합성하여 dilatometer 안에서 중합시켜 0.1%정도의 부피증가를 발견하였다. 그러나 합성된 중합체를 CHCl_3 에 녹인후 MeOH로 재침전시켜 얻은 정제된 중합체와 단량체의 밀도를 비교하여 단량체 4는 중합시 부피가 1% 감소하는 것을 발견하였다. 또한 spiro오르토에스테르에는 2가지 종류의 산소원자가 존재하기 때문에 생성되는 중합체는 2가지 구조의 혼합





물인 것이 핵자기공명 및 적외선스펙트라에 의해 확인되었다.

Spiro ortho carbonate의 중합으로 얻어진 폴리 에테르 에스테르의 T_g 를 높이기 위하여 단량체의 구조에 시클로헥산 결가지를 도입하였다. 한개의 시클로헥산기를 도입한 경우(화합물 5) 중합체의 T_g 가 상당히 높아졌으며 이때 중합시 1%의 부피 증가를 수반하였다. 그러나 2개의 시클로헥산고리를 도입한 경우(화합물 6) T_g 는 100°C 이상으로 증가되나 중합시 부피변화는 거의 없었다.

앞의 Table III에서 보았듯이 개환중합시 부피변화는 개환되는 고리의 크기에 따라 달라진다. 고리의 크기가 중합시 부피변화에 미치는 영향을 조사하기 위하여 페닐글리시딜에테르와 고리크기가 다른 γ -butyrolactone, δ -valerolactone 및 ϵ -카프로락톤을 각각 반응시켜 5-, 6- 그리고 7-원좌고리를 갖는 spiro오르토에스테르(화합물 7a-c)들을 합성하여 중합시켜 부피변화를 조사하였다.

이들 세 단량체는 모두 실온에서 결정성 고체이며 밀폐된 중합관을 이용, 산촉매(BF_3 etherate)하에서 중합반응시켜 중합체를 생성하였다. 얻어진 중합체의 밀도를 측정하고 단량체의 밀도와 비교하여 중합시 부피변화를 조사하였는데

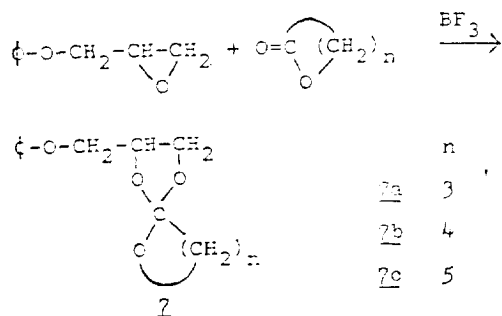


Fig.1은 측정결과를 나타내고 있다. Fig.1에 의하면 세 단량체 모두 화합물의 mp 이하의 온도에서는 중합시 부피가 팽창하나 mp 이상의 온도에서는 고리크기가 큰 단량체 7c는 부피증가를 보이고 6원좌고리 단량체(7b)는 부피변화가 거의 없으나 5원좌고리 단량체(7a)는 부피가 감소되는 것을 알 수 있다. 따라서 spiro오르토 카보네이트의 고리크기가 클수록 중합시 부피증가가 큰것을 알 수 있다.

중합시 부피변화와 단량체의 고리크기 사이의 상관관계는 일련의 bis-spiro 오르토에스테르에 의해서도 확인되었다^{18,26-28}. 히드로퀴논의 디글리시딜에테르와 앞에서 사용된 3가지 락톤들과 BF_3 촉매하에서 반응시켜 bis-spiro 오르토 에스테르를 얻은후 중합시켜 불용성의 가교된 중합체를 합성하였다.

Fig.2는 중합체와 단량체의 밀도를 여러 온도에서 측정한 결과를 나타낸다. Fig.2에서 보듯이 이들 bis-spiro오르토에스테르들도 mp 이하의 온도에서는 부피가 팽창되나 mp 이상의 온도에서는 단량체의 고리크기에 따라 부피가 팽창되거나 감소된다.

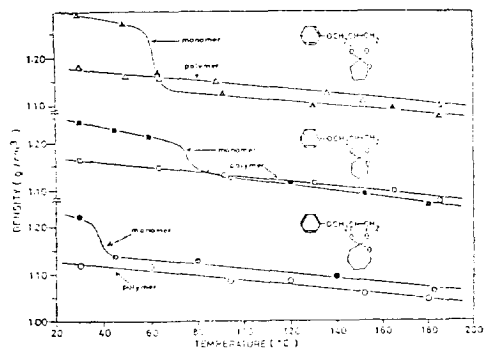
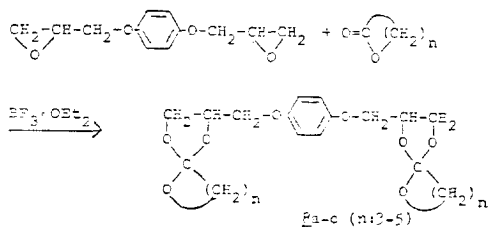


Fig. 1. Densities of 2-phenoxyethyl-1,4,6-trioxaspiroalkanes and the polymers thereof.



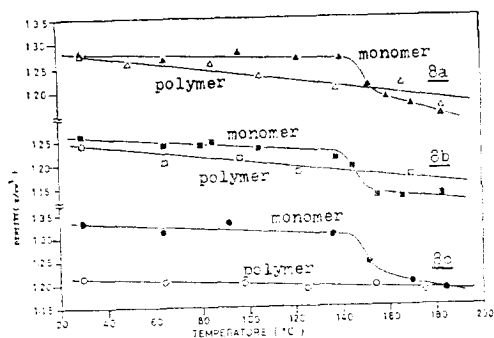


Fig. 2. Densities of 1,4-bis(1',4',6',-trioxaspiroalk-2'-ylmethoxy)benzenes and the polymers thereof.

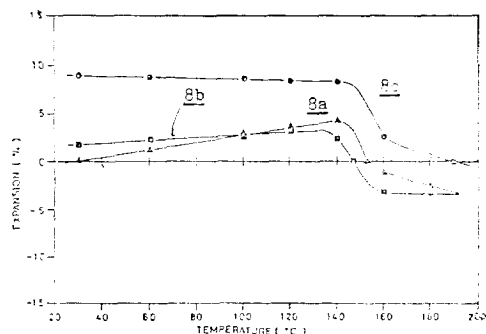
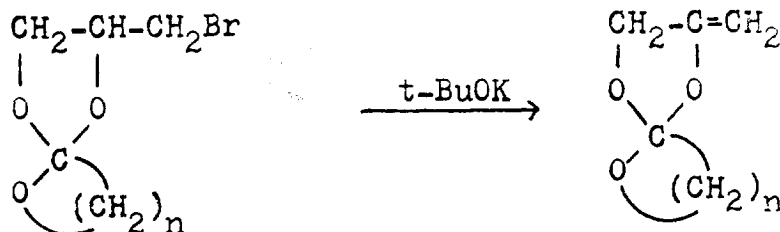
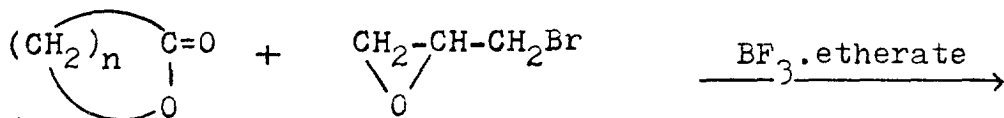
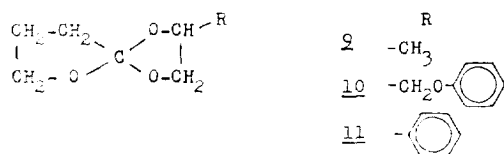


Fig. 3. Volume changes on polymerization of 1,4-bis-(1',4',6-trioxaspiroalk-2'-ylmethoxy)benzenes.

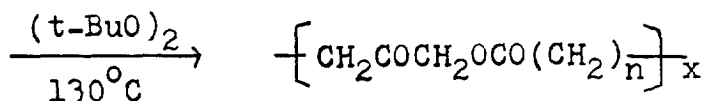
Fig.3은 Fig. 2의 자료로부터 온도에 따른 부피증가 혹은 감소를 나타낸 것으로 단량체 8c(7원자고리)는 mp이하의 온도에서는 약 9%의 부피증가를 보여준다.

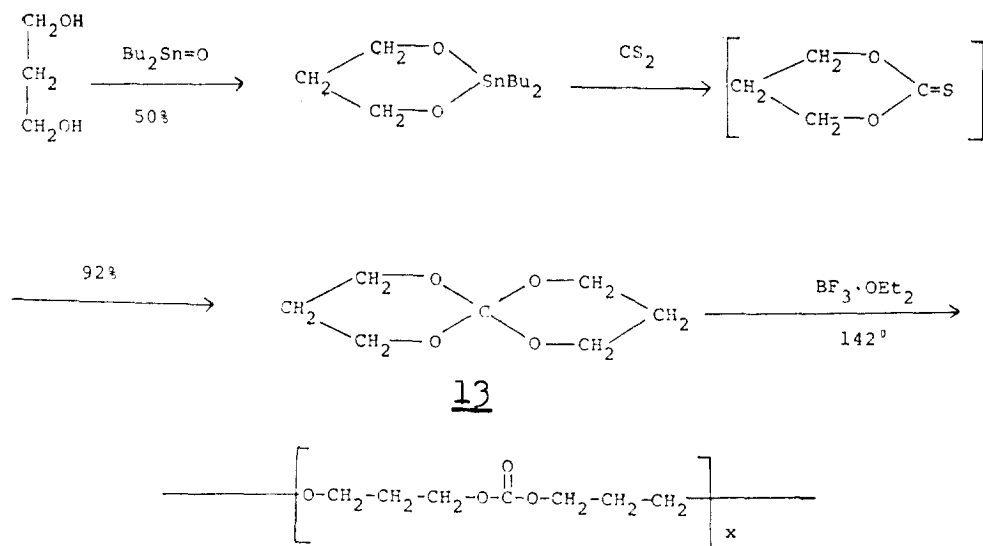
spiro오르토 에스테르가 중합시 부피증가를 수반하는 사실은 Trathnigg등에 의해서도 확인되었다^{29,30}. 이들은 Bailey방법과 유사한 방법으로 아래 표시된 단량체들을 합성하여 중합시 부피변화를 측정하였는데 2-methyl과 2-phenoxy-methyl-trioxa-spiroonane (화합물 9와 10)는 부피증가를, 반면 2-페닐 화합물(11)은 약간의 부피감소를 수반하는 것을 발견하였다.

불포화기를 포함하는 spiro오르토 에스테르는 자유라디칼에 의해 개환중합이 될 수 있으며 중합시 부피변화는 포화 단량체와 같이 오르토 에스테르 고리의 크기에 따라 달라진다. Bailey, Yamazaki 및 Endo³¹는 아래와 같은 여러가지 크기의 고리를 갖는 불포화 spiro오르토 에스테르를 합성하여 di-t-butylperoxide에 의한 자유라디칼중합



12 a-d (n=3,4,5,10)





을 시켜 폴리케토 에스테르를 얻었는데 이때 5원 자고리 단량체 (12a)는 부피변화가 없는 반면 고리 크기가 큰 단량체는 부피증가를 보였다. 그러나 이들은 불포화 단량체들의 중합수율, 개환정도 및 부피변화정도에 관한 자세한 자료는 밝히지 않았다.

3.4. Spiro오르토 카보네이트

중합시 부피가 증가하는 네번째 단량체 종류로서 Bailey는 Sakai, Kobayashi 및 Ishii³²에 의해 발표된 방법에 의해 여러가지의 spiro오르토 카보네이트들을 합성하여 중합시 부피변화를 조사하였다^{27,33-37}.

위와같은 경로로 합성된 결정성의 1,5,7,11-tetra oxaspiro[5,5]undecane(화합물 13)은 142°C

에서 촉매에 의해 쉽게 중합반응이 진행되어 분자량이 100,000정도인 폴리테르 카보네이트를 생성하였다. 촉매로는 BF_3 gas, BF_3 etherate 및 AlCl_3 등이 사용되었으나 BF_3 etherate가 가장 효과적이었으며 중합시 약 2%정도의 부피증가를 보였다. 이렇게 얻어진 폴리테르 카보네이트의 밀도를 여러 온도에서 측정하여 단량체의 밀도와 비교, 온도에 따른 중합시 부피변화가 측정되었는데 Fig.4는 측정결과를 보여준다.

Fig.4에 의하면 중합체의 밀도는 측정된 온도 범위 (25~160°C)에서 온도에 따라 일정하게 감소되나 단량체의 경우 mp(141°C)보다 낮은 온도에서는 완만한 감소를 보이나 mp근처에서 급격한 밀도변화를 한다. Table IV는 Fig. 4의 밀도자료로부터 계산된 몇몇 온도에서의 중합시 부피증가를 나타내고 있다.

폴리테르 카보네이트의 연화점을 높이기 위하여 시클로헥실 결가치가 도입된 단량체 14는 중합시 실온에서 약 4%의 부피증가를 수반하며

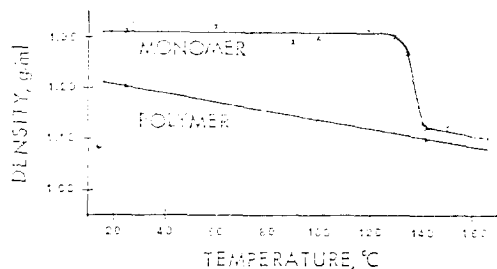


Fig. 4. Densities of the monomeric spiro ortho carbonate and related polyoxycarbonate versus temperature.

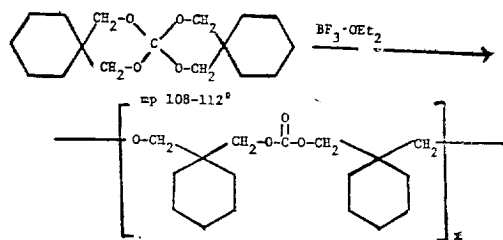
Table IV. Monomer의 중합시 부피증가 %

온도	Monomer 밀도	Polymer 밀도	부피증가
25°C	1.31	1.20	9
100	1.30	1.14	14
130	1.30	1.11	17
142	1.12	1.10	2

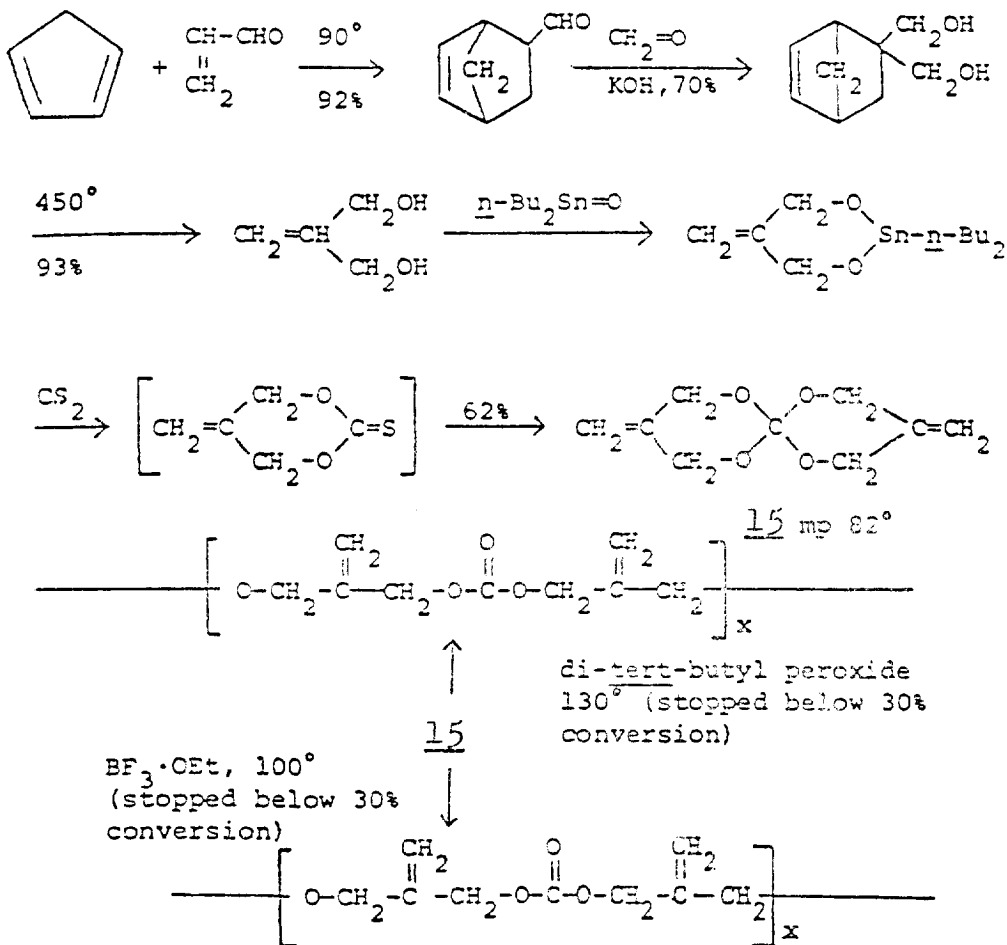
예상한 것같이 생성된 중합체의 T_g 가 증가된 것이 발견되었다.

이와같이 중합시 부피팽창을 수반하는 결정성 단량체는 액체상의 에폭시수지와 *slurry*를 만들어, 공중합시켜 에폭시수지의 가교시 부피감소를 줄일 수 있는 수지변형체로서 이용하는 등 여러 방면에 이점이 있으며 이에 관하여는 본 총설의 4절에서 자세히 설명될 것이다.

불포화 spiro오르토 에스테르와 같이 불포화기를 갖는 spiro오르토 카보네이트산뿐 아니라 라디칼개시제에 의해서도 개환 중합이 가능하다. Bailey 그룹에서는 여러가지 불포화 spiro오르토 카보네이트가 합성되어 라디칼개시제에 의해 중합이 시도되었다^{85, 89, 40}.



위와같은 방법으로 합성된 3, 9-dimethylene-1, 5, 7, 11-tetraoxa-spiro[5, 5]undecane(화합물 15)을 자유라디칼개시제(di-tert-butyl peroxide)로 130°C에서 30%이하의 수율로써 pendant methylene group을 갖는 중합체를 얻었다. 그러나 수율정도를 높여주면 diallyl carbonate의 중합으로



얻을 수 있는 물질과 유사한, 가교밀도가 큰 고분자물질이 만들어졌다. Fig.5는 단량체 15의 중합시 온도에 따른 부피증가를 나타내고 있다.

또한 단량체 15는 스티렌, methyl methacry-

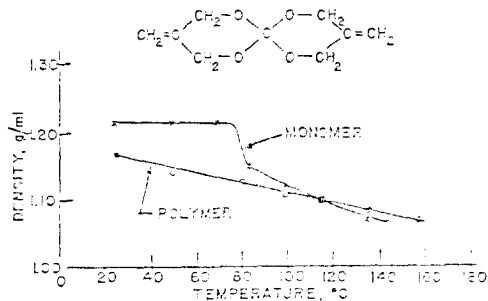
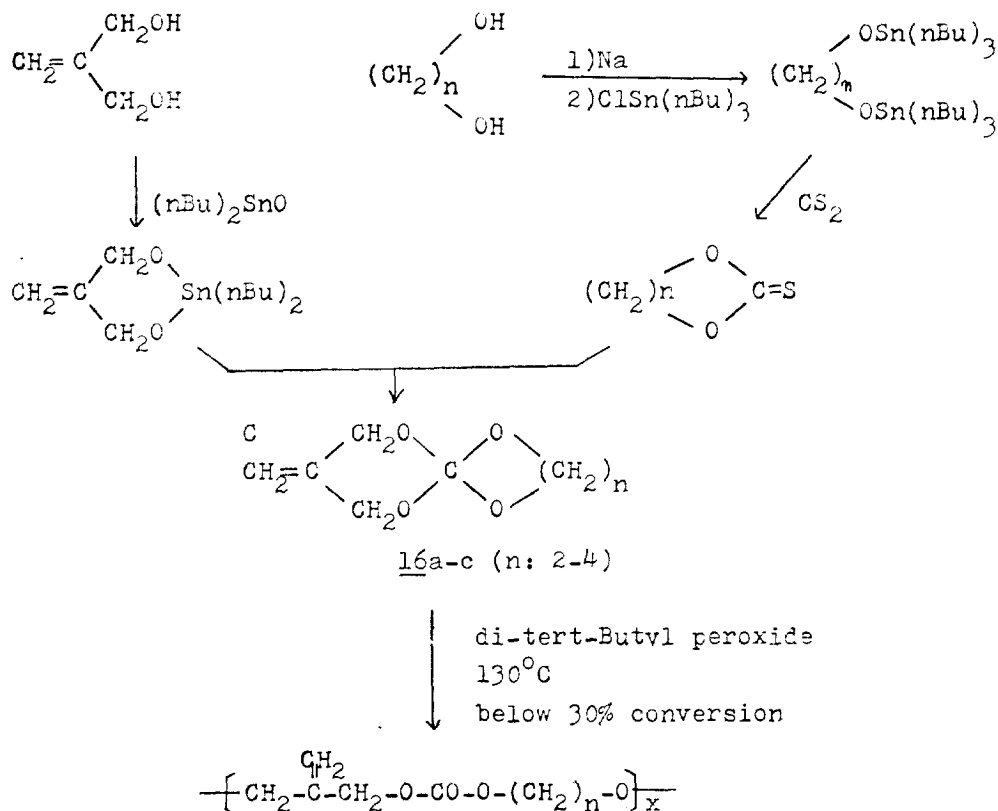


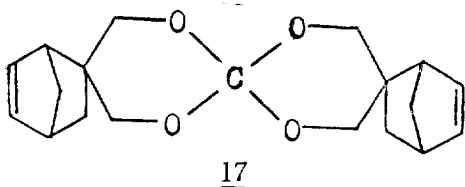
Fig. 5. Densities of the monomeric unsaturated spiro ortho carbonate and related polyoxy-carbonate vs. temperature.

late, diallyl carbonate 등의 단량체와 쉽게 공 중합체를 생성하며 중합체의 충격강도와 내마모 성이 증가시킨다.

Bailey^{34,35,41}에 의하여 아래와 같은 spiro 오르 토 카보네이트의 두 고리가 비대칭인 단량체 를 (16a,b,c)이 합성되었는데 이들 화합물들은 자 유라디칼 개시제에 의한 중합이나 공중합시 부피 증가를 수반하는 것이 발견되었다.

중합시 부피증가를 수반하는 두고리 화합물들을 복합재료의 매트릭스 수지로 흔히 사용되는 에폭 시 수지의 경화시 부피감소를 줄여주는 변형제로 사용하여 매트릭스 수지의 물성을 개선하려는 연 구에서 Bailey는 부피가 크고 견고한 norbornyl기 을 갖는 spiro ortho carbonate인 3,9-di-(5-nor borneno-2-yl)-1,5,7,11-tetraoxaspiro[5,5] und ecane (화합물 17)을 합성하여 o-phenylene dia mine과 amine·BF₃착물을 경화제로 에폭시수지 (Dow사의 DGEBA)와 함께 경화반응시켜 에폭시





수지만으로 경화된 수지에 비해 물성이 상당히 개선된 수지를 얻었다²⁷.

이와같은 결과를 토대로 Bailey 그룹에서는 안트라센을 기본으로 한 좀더 부피가 큰 결과지를 갖는 spiro ortho carbonate(화합물 18과 19)를 합성하였다³⁸.

안트라센과 acrolein의 Diels-Alder adduct⁴²를

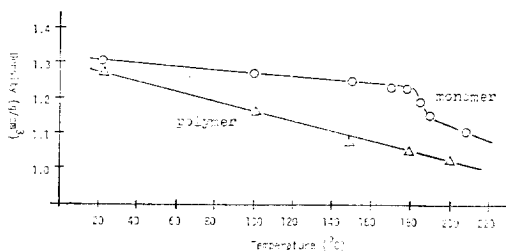
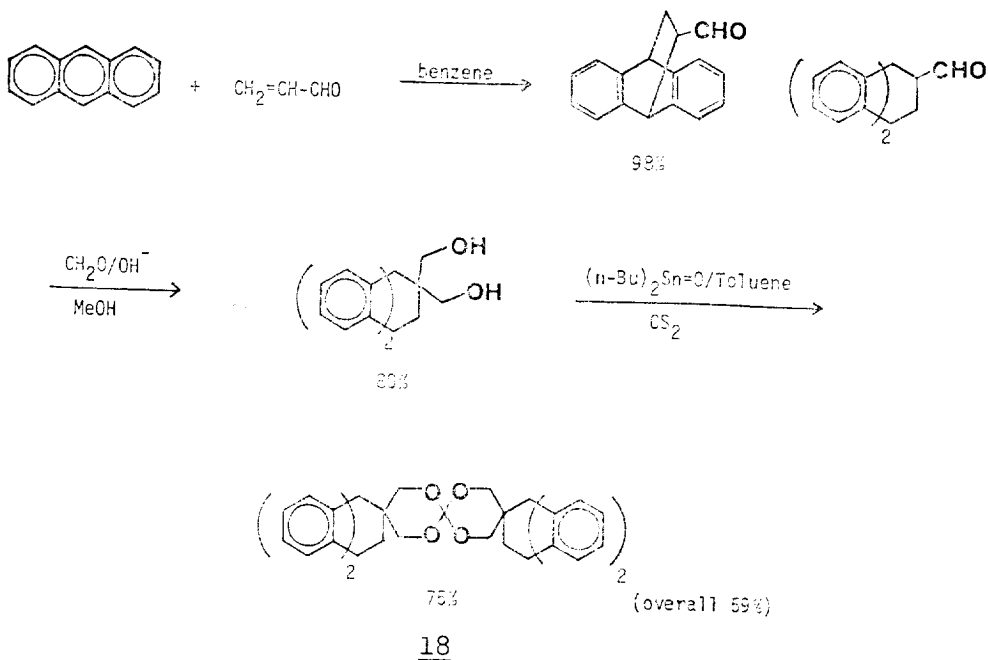


Fig. 6. Densities of the monomeric spiro ortho carbonate 18 and related polyoxycarbonate vs. temperature.



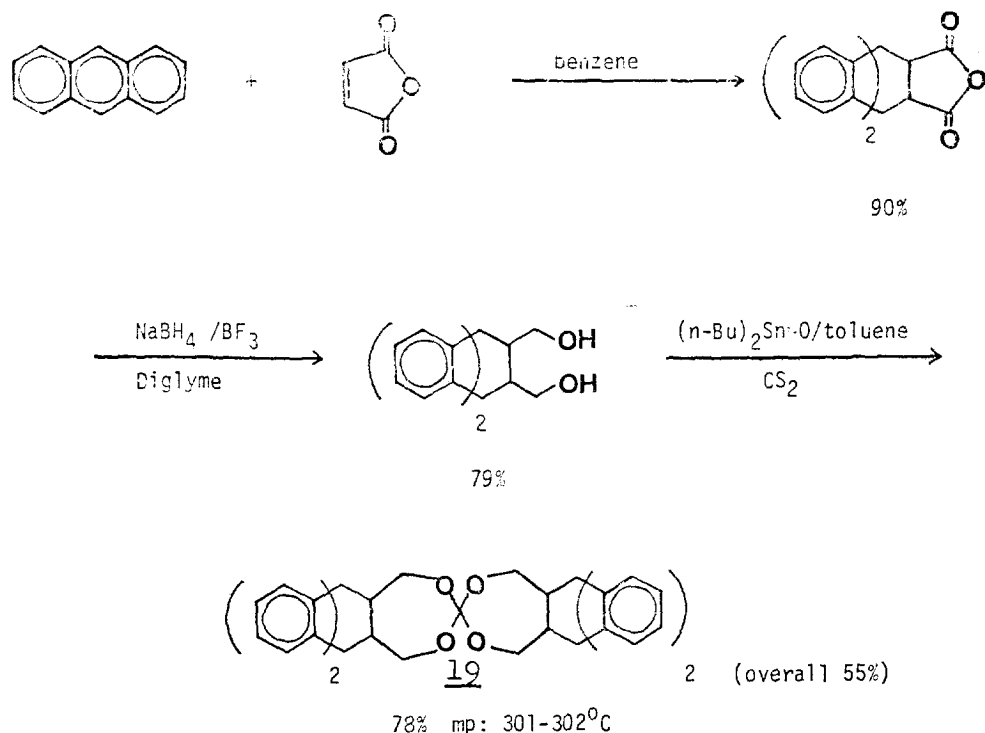
CH_2O 와 반응시켜 hydroxy methylation과 cannizzarro반응에 의해 디올화합물을 얻은 다음 Sakai 방법³²을 이용하여 spiro ortho carbonate 18이 59%수율의 전체수율로 합성되었다.

Fig.6은 단량체 18을 BF_3 etherate로 중합시켜 얻어진 중합체와 단량체의 온도에 따른 밀도변화를 측정 한 결과를 나타내는데 앞에서 언급된 다른 spiro ortho carbonate들과 같이 중합시 부피가 증가되는 것을 알 수 있다. Table II는 단량체 18의 중합시 부피팽창을 Fig.6을 이용 계산한 값이다.

Spiro ortho carbonate 19는 안트라센과 무수말레산의 Diels-Alder adduct⁴³를 $\text{NaBH}_4/\text{BF}_3$ 로 환원시켜⁴⁴ 얻어진 디올화합물을 Sakai방법에 의해

Table V. Volume Expansion on Polymerization of Spiro Ortho Carbonate 18

Temp.	Volume expansion
25°C	4.8%
100°C	10
130°C	12
180°C	16



작지음 반응시켜 55%의 전체수율로 합성되었다.

Fig. 7은 단량체 19의 중합시 부피변화를 보여 준다.

단량체 18과 19의 에폭시수지 변형제로의 이용은 다음절에 자세히 설명하겠다.

4. 응용

4.1. 에폭시수지 변형체

금속계의 대체사용이 날로 증가되고 있는 복합 재료물질은 매트릭스 수지의 경화시 수반되는 부

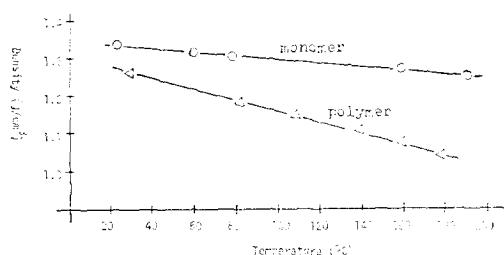
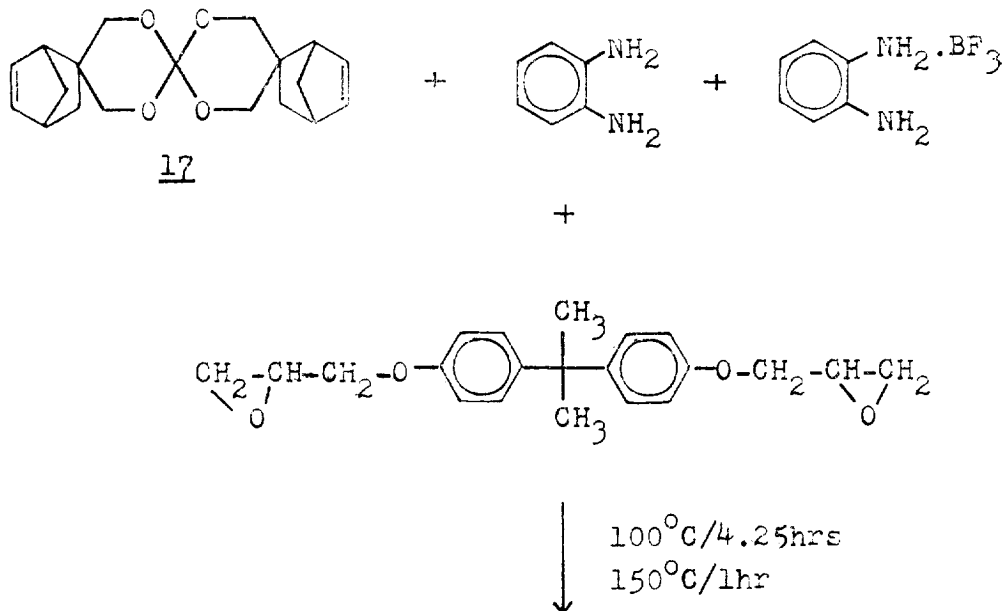


Fig. 7. Densities of the monomer 19 and related polymer vs. temperature.

피감소로 여러가지 단점을 보이고 있다(본 총설 개요 참조). 여러 종류의 중합체들이 복합재료 매트릭스 수지로 사용되고 있으나 고도의 물성을 요하는 분야에서는 에폭시수지가 흔히 이용되고 있다. 에폭시수지는 시판되고 있는 수지중 경화시 가장 작기는 하나 복합재료의 결합을 초래할 수 있는 충분한 부피감소를 수반한다(5%정도). Toronto대학의 Piggott의 계산에 의하면 경화시 부피감소를 0.5%이내로 줄여줄 수 있다면 변형이 없는 강하고 질긴 복합재료를 만들 수 있는 매트릭스 수지를 얻을 수 있다. 이때 부피감소 정도가 0.5%보다 커지는 경우에는 섬유가 매트릭스 수지로부터 분리되어 깨지기 쉽고 약한 복합재료가 얻어진다. Bailey그룹에서는 에폭시수지의 경화시 부피감소를 줄여주어 매트릭스 수지로 사용시 초래되는 결점을 보완하려는 연구에서 앞서 언급된 4가지 종류에 속하는 여러가지 두고리 화합물들을 합성하여 에폭시수지와 함께 경화반응을 진행시켜 얻어진 경화된 수지의 물성을 조사하였다^{27,38}. 이와같은 실험에서 이들은 비교



적 부피가 크고 견고한 구조의 결가지를 보유하여 얻어지는 중합체의 유리전이온도(T_g)가 높은 값을 갖는 spiro ortho carbonate(예 단량체 17)는 복합재료에 흔히 사용되는 에폭시수지인 비스페놀 A의 디클리시딜 에테르(DGEBA)와 쉽게 경화 반응이 진행되며 이때 얻어진 수지의 물성이 증가되는 것을 발견하였다. 단량체 17의 경우, 최종 매트릭스 수지가 22%의 단량체를 포함할 때 단량체를 포함하지 않고 에폭시수지만으로 경화된 수지에 비해 인장강도가 50% 증가되었다.

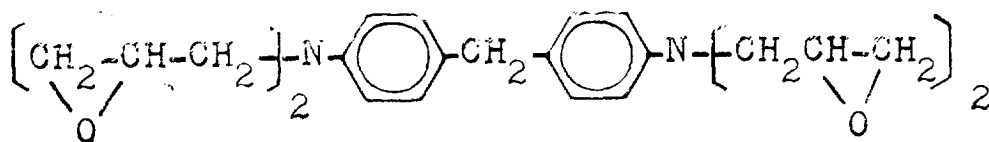
Piggott는 단량체 17과 DGEBA의 혼합물인 매

트릭스를 탄소섬유로 보강한 복합재료를 만들어 물성을 조사하여 최종 수지가 40%의 spiro ortho carbonate 단량체를 포함하는 경우에 얻어진 복합재료는 에폭시수지만으로 만든 탄소섬유복합재료에 비해 충격강도가 8배 증가되었고, 25%의 단량체를 포함하는 경우 복합재료의 전단강도가 3배 증가되는 것을 발견하였다. Bailey그룹에서는 이 실험을 토대로 좀더 부피가 큰 결가지를 갖는 두가지 spiro ortho carbonate 18과 19를 합성하여 위와같은 실험을 재현하였다. 앞의 경우와 같이 에폭시수지는 DGEBA, BF_3 촉매, o-PDA 이

Table VII. Measurements of Tensile Strength of Resins Cured with Monomer 13 and DGEBA

Run	Amount(g)				Tensile Strength (psi)
	Epoxy Resin	Monomer	o-PDA	o-PDA- BF_3	
1	3.21(86%)	—	0.42	0.083	2420(1.00)
2	3.21(72%)	0.75(17%)	0.42	0.033	3130(1.29)
3	3.21(68%)	1.00(21%)	0.42	0.033	4494(1.86)
4	3.21(65%)	1.25(25%)	0.42	0.083	3773(1.55)
5	3.21(61%)	1.50(29%)	0.42	0.033	2423(1.00)
6	3.21(59%)	1.71(32%)	0.42	0.083	2439(1.00)
7	3.21(69%)	1.00(21%)	0.42	0.041	2800(1.14)
8	3.21(87%)	—	0.42	0.041	2455(1.00)

CURE CYCLE: 60°C/2.5h 130°C/3h 175°C/2h



경화제로 사용되었는데 Table VII은 그 결과를 나타내고 있다.

Table VII에서 보는것 같이 경화된 수지의 인장강도는 사용된 단량체의 양에 따라 달라진다. 최종수지가 21%의 단량체를 포함하는 경우 인장강도가 에폭시수지만으로 경화된 수지에 비해 86%가 증가되었으며 21%보다 많은 양이나 적은 양의 단량체를 포함하는 경우 인장강도가 감소한다. 또한 촉매의 양도물성에 영향을 주는 것이 발견되었다. Spiro ortho carbonate 18은 항공기용 복합재료나 접착제에 사용되는 또 다른 에폭시수지인 tetraglycidylidiamine 유도체와 함께 경화반응시켜 얻은 수지의 유리전위온도를 측정하였다. Table VIII에서 보듯이 단량체를 포함하는 수지는 에폭시수지만으로 경화된 수지에 비해 T_g 가 15°C 증가하였고 끓는물에 처리한후 T_g 의 감소정도가 작은것(10°C vs 50°C)이 발견되었다.

이러한 현상은 단량체 18의 견고하고 부피가 큰 결과때문에 경화된 매트릭스 수지의 T_g 가 증가되었으며 또한 소수성이 큰 방향족 벤젠고리가 수지 구조에 도입되어 경화된 수지의 습기에

대한 저항성이 증가된 것으로 설명될 수 있다.

이와같은 결과는 중합시 부피증가를 보이는 수반하는 단량체가 온도나 습기의 변화가 심한 항공모항용 항공기에 이용되는 복합재료의 환경개선에 이용될 수 있는 가능성을 보여주는 것이다.

Table VIII은 Bailey그룹에서 최근에 합성된 spiro ortho carbonate 19를 에폭시수지(DGEBA)의 변형제로 사용하여 얻어진 매트릭스 수지의 인장강도를 측정한 것이다. 이때에도 경화된 수지의 인장강도는 수지에 이용된 수지의 양에 따라 변하는 것을 알 수 있다.

4.2. 탄성중합체에서의 이용⁴⁵

중합시 부피변화가 없거나 혹은 부피가 팽창하는 단량체인 spiro 오르토 에스테르와 spiro ortho carbonate는 소량의 이작용기성 단량체와 공중합에 의해 탄성중합체로 이용 가능한 물질을 만드는데 이용될 수 있다.

Bailey는 90%의 trioxa spirononane(4)과 10%의 bifunctional spiro ortho ester (8a)를 100°C에서 BF_3 로 공중합시켜 가교반응이 약간 진행된 팽윤지수 12인 탄성중합체를 얻었다. 이때 단량체 8a의 양을 30%로 증가시킨 결과 가교밀도가 증가되어 팽윤지수 5의 탄성중합체를 얻었다.

Spiro ortho carbonate도 탄성중합체 제조에 이용이 가능하며 spiro 오르토 에스테르의 경우 부피변화가 없는 반면 carbonate의 경우에는 약간의

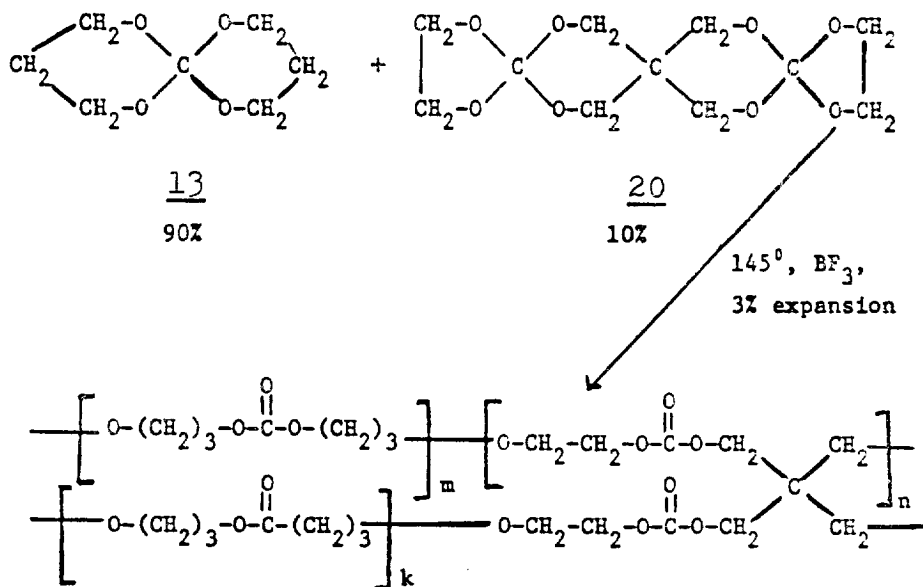
Table VII. Measurements of T_g of Cured Resins vs. Moisture.

	Epoxy resin	Epoxy-monomer resin
Dry	253°C	265°C
Wet	200°C	255°C

Table VIII. Measurements of Tensile Strength of Resins Cured with Monomer 19 and DGEBA

Run	Amount(g)				Tensile Strength (psi)
	Epoxy Resin	Monomer	o-PDA	o-PDA·BF ₃	
1	3.21(86%)	—	0.42	0.083	2420(1.00)
2	3.21(76%)	0.50(12%)	0.42	0.083	2983(1.23)
3	3.21(72%)	0.75(17%)	0.42	0.083	4213(1.74)
4	3.21(68%)	1.00(21%)	0.42	0.083	4021(1.66)
5	3.21(65%)	1.25(25%)	0.42	0.083	—

Cure cycle: 60°C/2.5h, 130°C/3h, 175°C/2h.



면 약간 가교된 팽윤지수 10의 고체 탄성중합체가 얻어지며 중합시 약 3%의 부피증가가 발견되었다.

4.3. 치과용 충진제로의 이용⁴⁶

Vinyl silane으로 전처리된 실리카 충진제로 충전된 BIS-GMA (bisphenol A diglycidyl ether와 methacrylic acid의 adduct)와 EDMA (ethylene glycol dimethacrylate) 혹은 TMPTMA (trimethylol propane trimethacrylate)의 공중합체가 치과용 충진제용 수지로 사용되고 있으나⁴⁷ 중합시 BIS-GMA는 6.5%의 부피감소를, EDMA는 약 16%의 부피감소를 수반하기 때문에 위의 수지로 만든 재생치아는 접착력과 내마모성이 나쁜 단점이 있다. Dimethylene spiro ortho carbonate(화합물 15, DMSOC)는 methyl methacrylate와 공

중합될 뿐 아니라 중합시 부피증가를 수반하는 특성을 이용하여 BIS-GMA와 공중합하여 경화시 부피감소를 줄여주어 치과용 충진수지의 단점을 제거할 수 있다. Bailey는 BIS-GMA resin에 33%의 3,9-dimethylene-1,5,7,11-tetraoxa spiro[5,5] undecane (DMSOC)를 공중합시켜 100% BIS-GMA resin에 비해서 치아표면과의 접착력이 2배정도 증가되었으며 (Table IX 참조) 또한 인장특성에 변화를 주지 않고 충격강도와 내마모성이 증가된 것을 발견하였다.

4.4. 기능을 갖는 올리고머의 합성

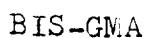
불포화 spiro ortho carbonate는 스티렌, 비닐 크로라이드, 에틸렌, 아크릴로니트릴 등의 단량체들과 공중합하여 부가중합체의 주쇄에 기능기를 도입시키며 또한 기본중합체의 물성에 큰 영향을 미친다.

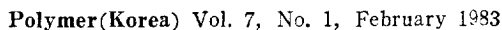
poly (methyl methacrylate) (PMMA)는 225°C 이상의 온도에서 해중합에 의해 열분해되어 열안정성이 낮은 결점을 보인다. 소량의 DMSOC를 공중합시키면 열에 의한 해중합 사슬이 개환단위에서 정지될 수 있기 때문에 Table X에서 보는 것 같이 열안정성이 증가된다.

Table X에 의하면 1%의 DMSOC를 PMMA

Table IX. Adhesive Fracture Energies of Copolymer of BIS-GMA and DMSOC on Tooth Surface.

Sample (mole ratio)	Adhesive fracture energy (cm-kg/cm ²)
BIS-GMA	0.15
BIS-GMA+DMSOC (2 : 1)	0.29
BSI-GMA+DMSOC (1 : 1)	0.11





용될 수 있는 가능성이 발견되었다.

References

1. W.E. Doering and L.K. Levy, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 509(1955).
2. G. Crank and F.W. Eastwood, *Aust. J. Chem.*, **17**, 1385(1964).
3. H.K. Hall Jr., Fr. DeBlauwe and T. Pviadi, *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 3854(1975).
4. H.K. Hall Jr. and M.J. Steuck, *J. Polym. Sci., A-1*, **11**, 1035(1973).
5. Y. Yokoyama, A.B. Padias, Fr. DeBlauwe and H.K. Hall Jr., *Macromolecules*, **13**, 252(1980).
6. Y. Yokoyama and H.K. Hall Jr., *J. Polym. Sci., A-1*, **18**, 3133(1980).
7. M.P. Atkins, B.T. Golding and D.A. Howes, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, 207 (1980).
8. B.A. Melaas, US Pat. 3, 577, 438 May(1971).
9. W.J. Bailey, R. Tsushima, K. Saigo and M.M. Bitritto, "ACS Symposium, No 59, Ring-Opening Polymerization." T. Saegusa, E. Goethaals eds., American Chemical Society, Washington D.C. p.38(1977).
10. W.J. Bailey and K. Saigo, *Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem., Preprints*, **21**, 12 (1980).
11. T. Endo, K. Saigo and W.J. Bailey, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **18**, 457 (1980).
12. T. Endo, M. Okawara, K. Saigo and W.J. Bailey, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **18**, 771(1980).
13. K. Saigo, Ph. D Thesis, University of Maryland, College Park, Maryland (1981).
14. S.M. McElvain and J.W. Nelson, *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 40(1940).
15. H.K. Hall Jr. and Y. Yokoyama, *Polymer Bulletin*, **2**, 281(1980).
16. Y. Yokoyama and H.K. Hall Jr., *Advances in Polymer Science* **42**, "New Polymerizations," Springer-velag, p.107(1982).
17. W.J. Bailey, *J. Macromol. Sci., Chem.* **A9** (5), 849(1975).
18. W.J. Bailey, *J. Elastoplastics*, **5**, 142(1973).
19. C. Lange, H. Wamhoff and F. Korte, *Chem. Ber.*, **100**, 2312(1967).
20. K. Bodenbenner, *Ann.*, **625**, 183(1959).
21. J. Kashiro, M. Kanaoka and A. Kosakada, Japan Pat. 67 3495.
22. S. Inoue and T. Kataoka, Japan Pat. 65 3708.
23. Fr. Pat. 1,409,957.
24. Y. Yamase and T. Kuzuma, Japan Pat. 69 28111.
25. W.J. Bailey and R. L. Sun, *Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem., Preprint*, **13**(1), 400 (1972).
26. H. Iwama, Master's Thesis, University of Maryland, College Park, Maryland (1975).
27. W.J. Bailey and N. Yamazaki, "Monomers that Expand on polymerization for Use in Advanced Motor Cases", Proceedings of the 1981 JANNAF Propulsion Meeting, New Orleans, LA, May 28, p.800(1981).
28. W.J. Bailey, H. Iwama and R. Tsushima, Abstracts of the 4th International Symposium on Cationic polymerization, Akron, Ohio, June p.20(1976).
29. B. Trathnigg, G. Hippmann and H. Junek, *Die Angew. Makromol. Chem.*, **105**, 1 (1982).
30. B. Trathnigg and G. Hippmann, *ibid*, **105**, 9(1982).
31. W.J. Bailey, N. Yamazaki and T. Endo, *Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem., Preprint*, **21**(1), 2(1980).
32. S. Sakai, Y. Kobayashi and Y. Ishii, *J. Org. Chem.*, **36**, 1176(1971).
33. W.J. Bailey and H. Katsuki, *Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem., Preprint*, **14**,

- 1169(1973).
34. T. Endo and W.J. Bailey, *Makromol. Chem.*, **176**, 2897(1975).
 35. T. Endo and W.J. Bailey, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **13**, 2525(1975).
 36. T. Endo and W.J. Bailey, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **14**, 1735(1976).
 37. W.J. Bailey, H. Katsuki and T. Endo, *Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem., Preprint*, **15**, 445(1974).
 38. K.H. No and W.J. Bailey, unpublished results
 39. T. Endo and W.J. Bailey, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **13**, 193(1975).
 40. W.J. Bailey and T. Endo, *J. Polym. Sci., Polym. Symposium*, **64**, 17(1978).
 41. T. Endo and W.J. Bailey, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **18**, 25(1980).
 42. S. Murahashi, H. Yuki and K. Kosai, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **39**, 1734(1966).
 43. W.E. Bachmann and M.C. Kloetzel, *J. Am. Chem. Soc.*, **60**, 481(1938).
 44. J. Cason, D.M. Lynch and A. Weiss, *J. Org. Chem.*, **38**, 1973(1944).
 45. W.J. Bailey, H. Iwama and R. Tsushima, *J. Polym. Sci., Symposium No 56*, 117(1976).
 46. van P. Thompson, E.F. Williams and W.J. Bailey *J. Dent. Res.* **58**, 1522(1979).
 47. E. Asmussen, *Acta. Odont. Scand.*, **33**, 129 (1975).